

**ZANICHELLI**

Simonetta Klein

# Il racconto della chimica

**ZANICHELLI**

Capitolo 17

# Gli acidi e le basi

**ZANICHELLI**

# Sommario

1. Le definizioni di acido e di base
2. La forza degli acidi e delle basi e il pH
3. La misura dell'acidità e della basicità

# La definizione di acido e di base

Gli **acidi** erano noti a Egizi e Greci, mentre le prime **basi** si trovano nominate negli scritti medievali.

Oggi acidi e basi sono usati comunemente per l'alimentazione e per l'igiene. Sono acidi i prodotti anticalcare e il succo di limone, mentre sono basici i detersivi e l'ammoniaca.

Acidi e basi sono stati descritti e caratterizzati nel tempo con varie definizioni.

# La definizione di acido e di base

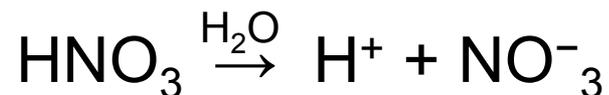
Nell'800 il chimico **Arrhenius** formulò la prima definizione moderna di acidi e basi sulla base degli studi sulla conducibilità elettrica delle soluzioni elettrolitiche.

Egli definì **acido** una sostanza che in acqua libera ioni  $H^+$  (protoni), mentre una **base** è una sostanza che libera ioni  $OH^-$  (ioni idrossido).

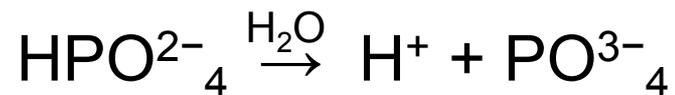
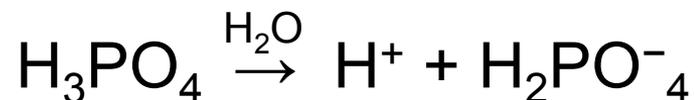
# La definizione di acido e di base

**Ossiacidi** e **idracidi** si chiamano così perché in acqua liberano ioni  $H^+$ .

Acidi che possono cedere un solo protone sono detti **monoprotici**.



Gli acidi che hanno due o più protoni e possono subire ionizzazioni successive sono **poliprotici**.



# La definizione di acido e di base

Gli **idrossidi** dei metalli alcalini e alcalino terrosi in acqua si dissociano liberando  $\text{OH}^-$ .



Le basi che possono cedere un solo ione  $\text{OH}^-$  sono dette **monoacide**.

Le basi che possiedono due o più ioni  $\text{OH}^-$  sono dette **poliacide**.

# La definizione di acido e di base

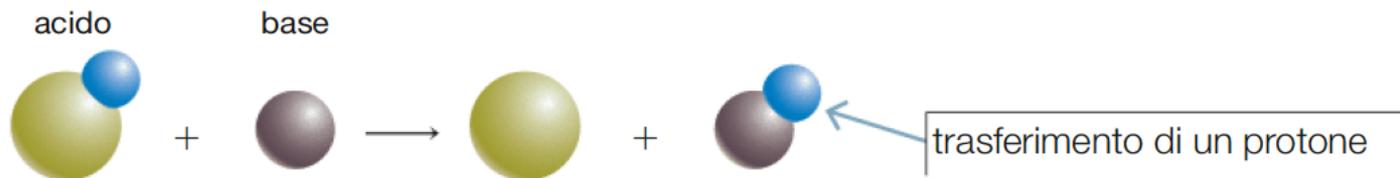
La definizione di Arrhenius non si adatta a tutte le basi. Per esempio l'ammoniaca  $\text{NH}_3$  non possiede  $\text{OH}^-$ , ma ha un comportamento decisamente basico.

Nei primi del 1900, **Brønsted** e **Lowry**, indipendentemente l'uno dall'altro, proposero una nuova definizione.

# La definizione di acido e di base

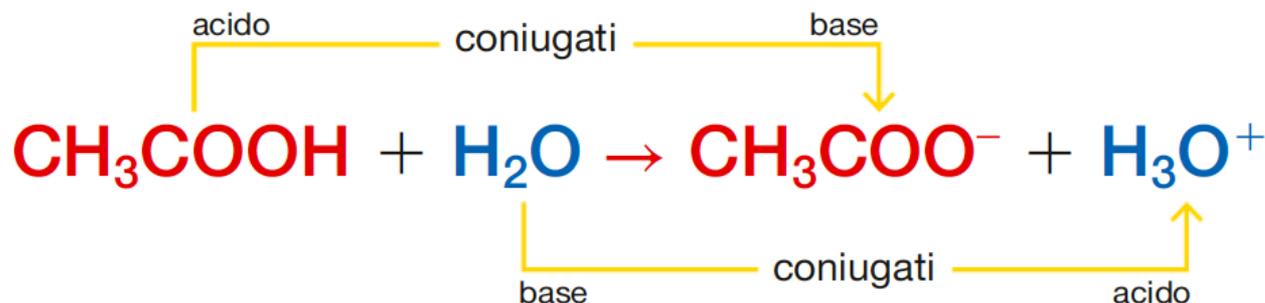
Secondo la definizione di Brønsted e Lowry: **acido** è una specie chimica che può cedere uno ione  $H^+$  a un'altra sostanza, **base** è una specie che può acquistare un protone da un acido.

Una sostanza si può comportare da acido/base solo in presenza di un'altra sostanza in grado di accettare/donare un protone.

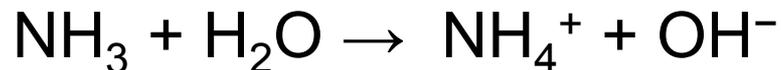


# La definizione di acido e di base

Due specie che differiscono per un protone costituiscono una **coppia coniugata acido/base**.



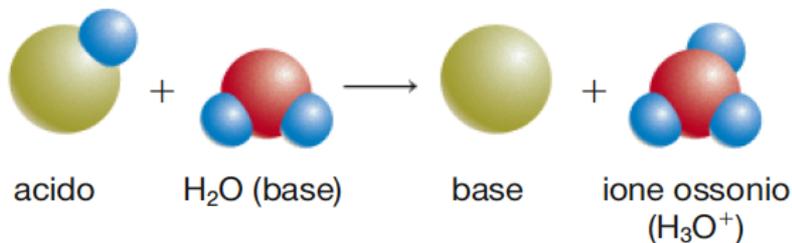
Secondo Brønsted e Lowry, l'ammoniaca è una base: disciolta in acqua reagisce con essa catturando uno ione idrogeno e liberando  $\text{OH}^-$ .



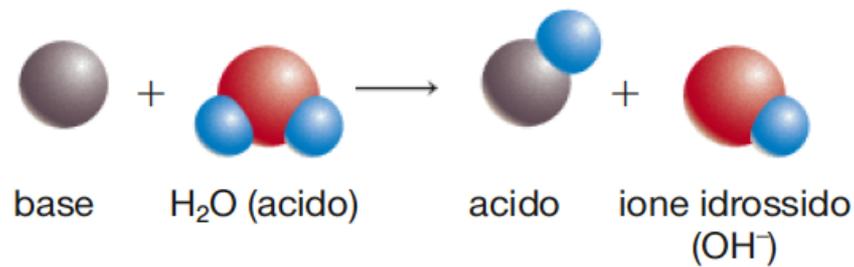
# La definizione di acido e di base

Le sostanze che, come l'acqua, possono manifestare un comportamento sia acido che basico sono dette **anfotere**.

L'acqua con gli acidi si comporta da base perché accetta un protone.



L'acqua con le basi si comporta da acido perché cede un protone.



# La definizione di acido e di base

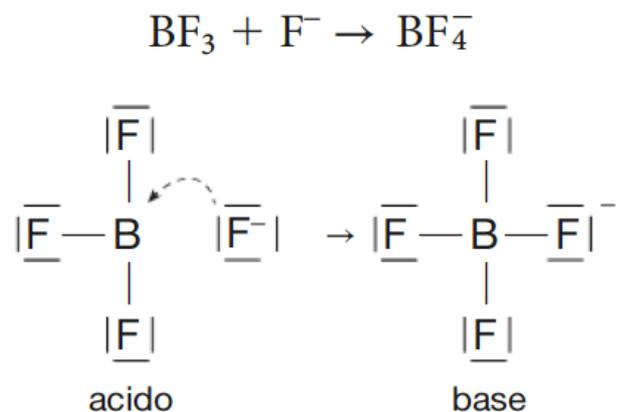
Quasi nello stesso periodo **Lewis** enunciò una definizione di acido e base ancora più ampia.

Un **acido** è una qualsiasi sostanza capace di accettare una coppia di elettroni di non legame da un'altra specie chimica.

Una **base** è una sostanza capace di donare una coppia di elettroni di non legame a un'altra specie chimica, con la formazione di un legame dativo.

# La definizione di acido e di base

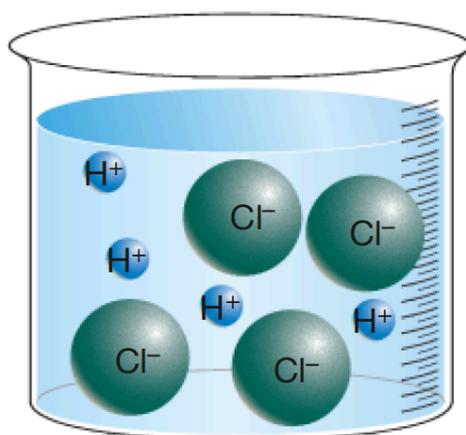
Con questa definizione, possono dirsi acide sostanze come  $\text{BF}_3$ :



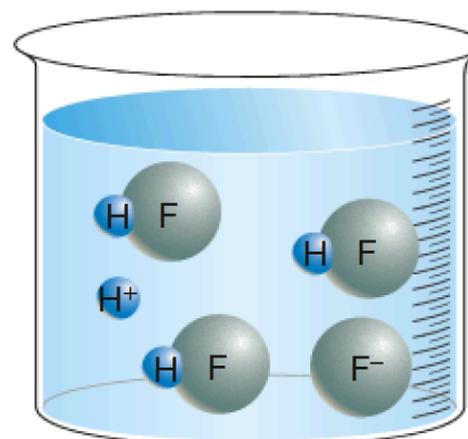
Le specie chimiche che si comportano da acidi di Lewis sono reagenti **elettrofili**, quelle che si comportano da basi di Lewis sono reagenti **nucleofili**.

# La forza degli acidi e delle basi e il pH

Gli **acidi** si distinguono in forti, medi e deboli in base alla loro capacità di protonare l'acqua.



Acido forte (come HCl): la maggior parte delle molecole è ionizzata.

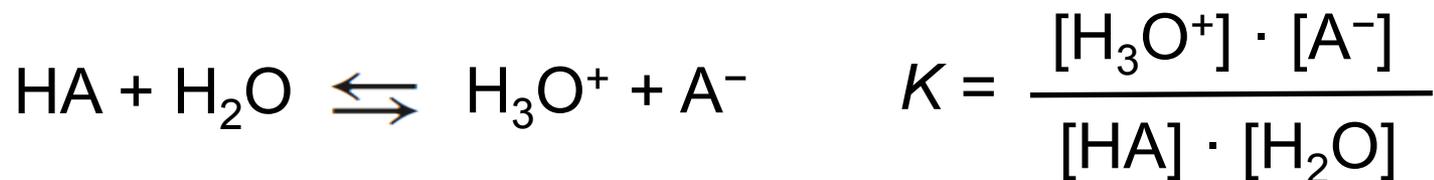


Acido debole (come HF): la maggior parte delle molecole non è ionizzata.

# La forza degli acidi e delle basi e il pH

La forza di un acido è ricavabile dal valore della costante di equilibrio.

Per un generico acido HA in acqua:



La concentrazione molare dell'acqua si può considerare costante e si omette dall'espressione della **costante di ionizzazione acida  $K_a$** .

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

# La forza degli acidi e delle basi e il pH

Sono **acidi forti** gli acidi con  $K_a$  maggiore di  $10^3$ . In acqua sono completamente ionizzati, quindi le loro soluzioni acquose contengono soltanto ioni  $A^-$  e  $H_3O^+$ .

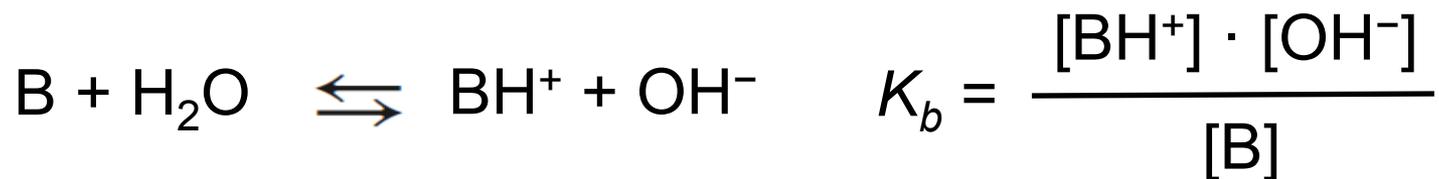
Gli **acidi deboli** sono gli acidi con  $K_a$  minore di  $10^{-3}$ . In acqua sono perlopiù non dissociati. Le loro soluzioni acquose contengono prevalentemente molecole AH.

Gli acidi con  $K_a$  compresa fra  $10^3$  e  $10^{-3}$  sono detti **acidi intermedi** o **medio-deboli** e le loro soluzioni contengono sia AH che  $A^-$  e  $H_3O^+$ .

# La forza degli acidi e delle basi e il pH

Più un acido è forte, più alto è il valore di  $K_a$  e più la sua base coniugata è debole.

Allo stesso modo, la forza di una **base** esprime la sua capacità di catturare un protone dell'acqua. Per una base generica:



Dove  $K_b$  è la **costante di ionizzazione basica**, che definisce la forza della base.

# La forza degli acidi e delle basi e il pH

Più è alto il valore di  $K_b$  più la base è forte e di conseguenza più debole è il suo acido coniugato.

La relazione fra le costanti di equilibrio di un acido e della sua base coniugata è espressa dalla relazione:

$$\frac{K_a}{K_b} = K_w$$

$K_w$  è la costante di equilibrio della dissociazione dell'acqua (**prodotto ionico dell'acqua**) ed è pari a  $10^{-14}$  a 298 K.



# La forza degli acidi e delle basi e il pH

Se in acqua non vi sono altre sostanze disciolte le concentrazioni di  $[H^+]$  e  $[OH^-]$  sono uguali tra loro e pari a  $10^{-7}$ , in modo da dare come prodotto  $10^{-14}$ .

$$10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} = K_w$$

Come ogni costante di equilibrio  $K_w$  varia solo con la temperatura: anche nel caso di soluti disciolti, il valore del prodotto ionico resta immutato.

In tutte le soluzioni acquose la molarità di  $H^+$  e quella di  $OH^-$  sono inversamente proporzionali e il loro rapporto è pari a  $10^{-14}$  a 298K.

# La forza degli acidi e delle basi e il pH

Sono **neutre** le soluzioni in cui la molarità di  $H^+$  è uguale a quella di  $OH^-$  e sono entrambe  $10^{-7}$ .

Sono **acide** le soluzioni in cui la molarità di  $H^+$  è maggiore di quella di  $OH^-$ , sono **basiche** o alcaline quelle in cui avviene l'opposto.

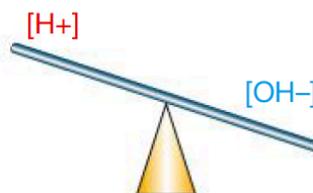
**soluzione neutra**



$$[H^+] = [OH^-]$$

**A**  $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

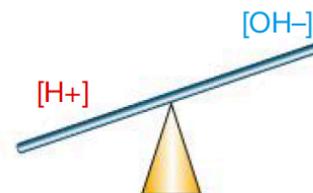
**soluzione acida**



$$[H^+] > [OH^-]$$

**B**  $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

**soluzione basica**



$$[H^+] < [OH^-]$$

**C**  $[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$

# La forza degli acidi e delle basi e il pH

Il **pH** di una soluzione è il logaritmo decimale cambiato di segno della concentrazione degli ioni  $H^+$ .

$$pH = -\log_{10} [H^+]$$

In una soluzione **neutra**  $[H^+] = 10^{-7}$  perciò il  $pH = 7$ .

Al di sopra e al di sotto di tale valore si trovano rispettivamente le basi e gli acidi.

# La forza degli acidi e delle basi e il pH

È stata elaborata una scala del pH che indica l'acidità o la basicità di una soluzione:

- $\text{pH} < 7$  soluzioni **acide**
- $\text{pH} = 7$  soluzioni **neutre**
- $\text{pH} > 7$  soluzioni **basiche**

Ne consegue che il pH diminuisce all'aumentare dell'acidità di una soluzione, mentre aumenta con l'aumentare della basicità.

# La forza degli acidi e delle basi e il pH

Per ogni soluzione si può definire un pOH:

$$\text{pOH} = -\log_{10} [\text{OH}^-]$$

Poiché in ogni soluzione acquosa

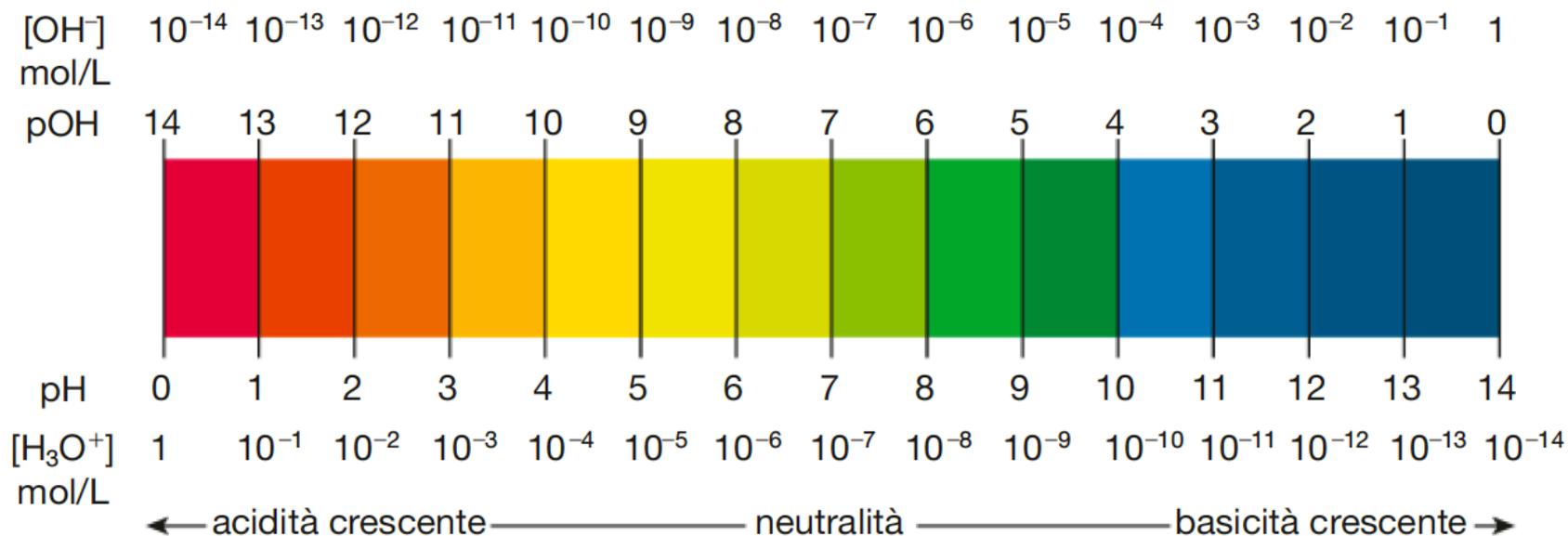
$$[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

allora:

$$\text{pH} + \text{pOH} = 14$$

# La forza degli acidi e delle basi e il pH

La scala cromatica si riferisce alle diverse colorazioni assunte dall'indicatore universale.



# La forza degli acidi e delle basi e il pH

Il pH di una soluzione si può calcolare determinando la concentrazione degli  $H^+$  presenti.

Consideriamo un **acido forte monoprotico** come HCl.



L'equilibrio di ionizzazione è tutto spostato verso destra e per ogni molecola di HCl è rilasciato uno ione idrogeno. Si può ricavare la concentrazione di  $H^+$  direttamente dalla concentrazione dell'acido  $C_a$ .

$$[H^+] = C_a$$

# La forza degli acidi e delle basi e il pH

Il pH di un acido forte monoprotico si ricava dalla concentrazione iniziale dell'acido:

$$\text{pH} = -\log C_a$$

Per una **base forte monoacida** con concentrazione  $C_b$  si può seguire un ragionamento analogo ottenendo:

$$[\text{OH}^-] = C_b$$

$$\text{pOH} = -\log C_b$$

# La forza degli acidi e delle basi e il pH

Un **acido debole** a contatto con l'acqua non si ionizza completamente.

All'equilibrio la concentrazione di  $H^+$  sarà inferiore alla concentrazione iniziale dell'acido  $Ca$ .

Per calcolare il valore di pH occorre conoscere anche il valore della  $K_a$ .

Lo stesso ragionamento vale per le **basi deboli**.

# La misura dell'acidità e della basicità

Il pH di una soluzione si può misurare con uno strumento detto **piaccametro**.

Un piaccametro è un elettrodo sensibile alle concentrazioni di  $H^+$  e  $OH^-$  collegato a un misuratore di corrente elettrica.

Si immerge l'elettrodo nella soluzione e si legge il valore di pH su un display.

# La misura dell'acidità e della basicità

Se si vuole conoscere se il pH è maggiore o minore di un certo valore si possono usare gli **indicatori colorimetrici** di pH.

Sono sostanze che in soluzione acquosa assumono un colore diverso a seconda che il pH sia superiore o inferiore a un certo valore limite detto **pH di viraggio**, tipico dell'indicatore.

Fenolftaleina



# La misura dell'acidità e della basicità

Esistono delle cartine di **indicatore universale**: sottili rotoli di carta imbevuta di una miscela di indicatori con diversi pH di viraggio.

Immergendone un pezzetto in soluzione, la cartina assume un colore che varia con il pH e che può essere confrontato con una scala cromatica.



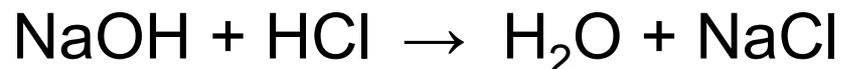
# La misura dell'acidità e della basicità

Acidi e basi reagiscono tra loro neutralizzandosi, cioè annullando reciprocamente l'uno le proprietà acide/basiche dell'altro.

Le reazioni fra acidi e basi sono dette **neutralizzazioni** e i loro prodotti sono sali e acqua.

# La misura dell'acidità e della basicità

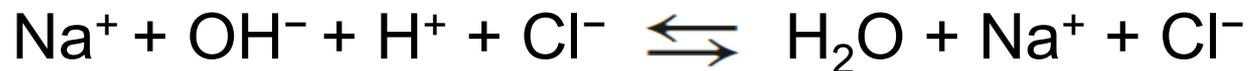
Nella reazione tra una base forte come NaOH e un acido forte come HCl:



NaOH e HCl in soluzione si dissociano:



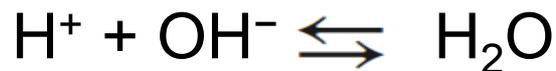
Unendo le due soluzioni si ha:



# La misura dell'acidità e della basicità

Gli ioni  $\text{Na}^+$  e  $\text{Cl}^-$  sono sia a destra che a sinistra dell'equazione, quindi non partecipano realmente alla reazione. Sono detti **ioni spettatori**.

Le sole specie che reagiscono sono  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  e sono quindi questi ioni gli unici responsabili della neutralizzazione:



# La misura dell'acidità e della basicità

Questa espressione è l'inverso dell'equilibrio di ionizzazione dell'acqua.

L'acqua ha una costante di ionizzazione molto bassa, di conseguenza la sua inversa avrà una costante di equilibrio molto alta.

In pratica, in soluzione  $H^+$  e  $OH^-$  si combinano fino al loro totale esaurimento (reazione spostata a destra).

# La misura dell'acidità e della basicità

La **titolazione** è la misura della concentrazione di un soluto in una soluzione.

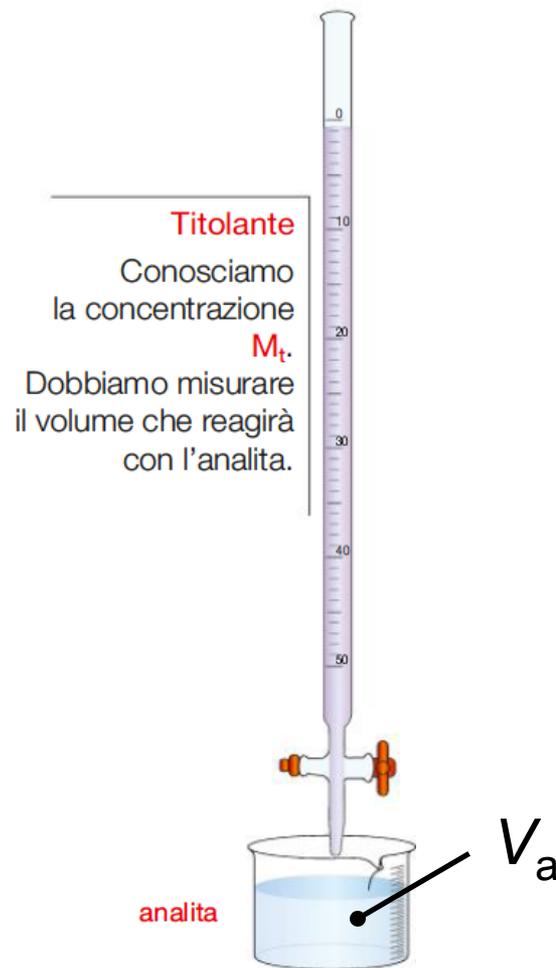
La **determinazione volumetrica** è una titolazione in cui una sostanza contenuta in un certo volume di soluzione a concentrazione incognita (**analita**) reagisce con un reagente disciolto in una seconda soluzione a concentrazione nota (**titolante**).

Così si può determinare il volume di titolante necessario per far reagire completamente l'analita e, in base alla stechiometria di reazione, ricavarne la concentrazione.

# La misura dell'acidità e della basicità

Dal punto di vista pratico una determinazione volumetrica prevede alcuni passaggi:

1. si misura con precisione il volume dell'analita  $V_a$  a concentrazione incognita
2. si prepara un titolante a concentrazione  $M_t$  nota, capace di reagire rapidamente e completamente con l'analita.



# La misura dell'acidità e della basicità

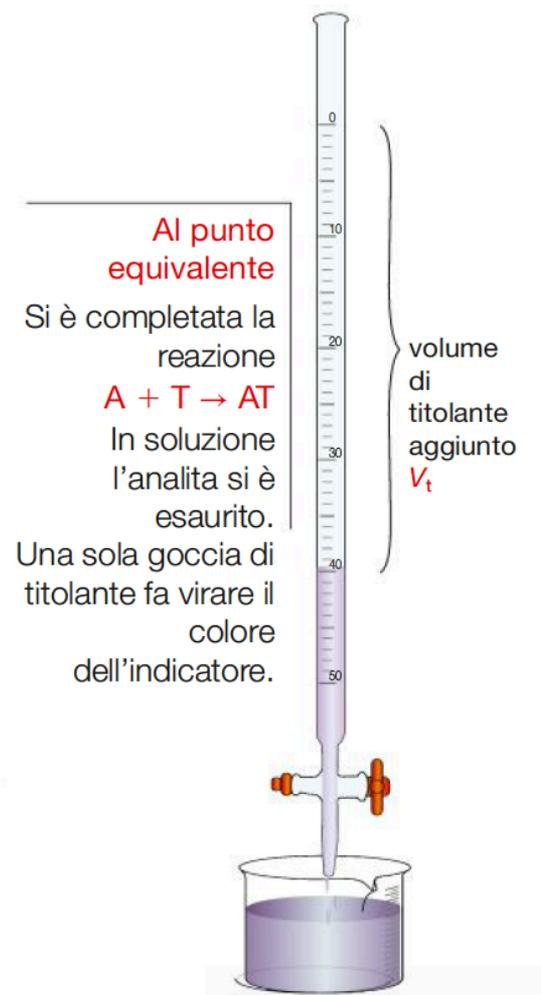
3. Si aggiunge a poco a poco il titolante alla soluzione incognita fin quando non si completa la reazione.

Per eseguire questa operazione si usa la **buretta**, un tubo di vetro graduato che termina ad un'estremità con un rubinetto.



# La misura dell'acidità e della basicità

4. Al termine della reazione, segnalato dal viraggio dell'indicatore, si chiude il rubinetto e si misura il volume del titolante impiegato  $V_t$ .



# La misura dell'acidità e della basicità

Le reazioni di neutralizzazione possono essere impiegate nelle determinazioni volumetriche.

La concentrazione incognita di una soluzione acida può essere determinata aggiungendo a poco a poco una base.

# La misura dell'acidità e della basicità

Le soluzioni saline possono essere acide, basiche o neutre.

La capacità di una soluzione salina di variare il pH di una soluzione acquosa è detta **idrolisi salina**.

L'**idrolisi basica** è data dai sali i cui ioni negativi sono le basi coniugate di acidi deboli.

L'**idrolisi acida** è data da tutti i sali i cui ioni positivi sono gli acidi coniugati di basi deboli.

# La misura dell'acidità e della basicità

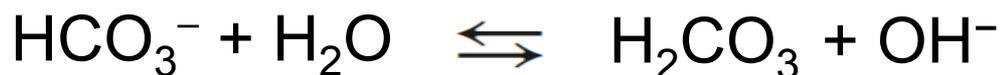
Il bicarbonato di sodio ha come ione negativo  $\text{HCO}_3^-$



Lo ione bicarbonato è la base coniugata del debole acido carbonico:

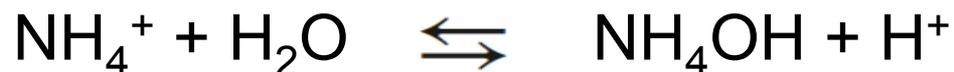


Di conseguenza  $\text{HCO}_3^-$  è abbastanza forte da catturare un protone dall'acqua:



# La misura dell'acidità e della basicità

Il cloruro di ammonio  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ha come ione positivo  $\text{NH}_4^+$ , acido coniugato della base debole  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



# La misura dell'acidità e della basicità

Danno **idrolisi neutra**, e quindi non alterano il pH, i sali i cui ioni sono coniugati di acidi e basi forti.

B <sup>+</sup>	A <sup>-</sup>	pH della soluzione
È l'acido coniugato di una <b>base forte</b>	È la base coniugata di un <b>acido forte</b>	<b>pH = 7 idrolisi neutra</b>
È l'acido coniugato di una <b>base forte</b>	È la base coniugata di un <b>acido debole</b>	<b>pH &gt; 7 idrolisi basica</b>
È l'acido coniugato di una <b>base debole</b>	È la base coniugata di un <b>acido forte</b>	<b>pH &lt; 7 idrolisi acida</b>
È l'acido coniugato di una <b>base debole</b>	È la base coniugata di un <b>acido debole</b>	Il pH dipende da quale delle due specie prevale sull'altra

# La misura dell'acidità e della basicità

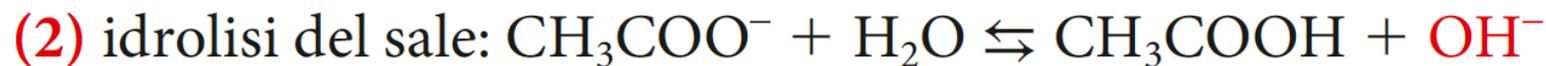
Quando una soluzione contiene sia un acido debole che un suo sale oppure una base debole e un suo sale si parla di **soluzione tampone**.

Le soluzioni tampone mantengono pressoché costante il pH per piccole aggiunte di acidi o di basi.

Una soluzione di acido acetico  $\text{CH}_3\text{COOH}$  e acetato di sodio  $\text{Na}^+\text{CH}_3\text{COO}^-$  è una soluzione tampone.

# La misura dell'acidità e della basicità

In soluzione si instaurano diversi equilibri:



Gli ioni  $\text{H}^+$  liberati dall'acido possono neutralizzare le basi, mentre gli ioni  $\text{OH}^-$  derivanti all'idrolisi del sale possono neutralizzare gli acidi.